

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05080028 A

(43) Date of publication of application: 30.03.1993

(51) Int. Cl. G01N 27/416

(21) Application number: 04049939  
(22) Date of filing: 06.03.1992  
(30) Priority: 08.03.1991 US 91 666798

(71) Applicant: SHIPLEY CO INC  
(72) Inventor: SONNENBERG WADE  
BERNARDS ROGER  
HOULE PATRICK  
FISHER GORDON

## (54) METHOD FOR ANALYZING ORGANIC ADDITIVE IN ELECTROPLATING BATH

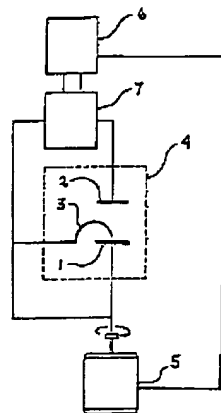
### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To measure the quantities of a brightener and leveling agent in an electroplating bath by monitoring the change of the energy output corresponding to a plating process with time by utilizing the difference between the bonding power between the brightener and a metal and that between the level and the metal.

**CONSTITUTION:** Discoid working electrode 1 and counter electrode 2 having small diameters are arranged closely to each other and dipped in an electroplating bath 4 together with a reference electrode 3. The working electrode 1 which brings a current into contact with a sliding brush is rotated by means of a motor 5 and an electronic potentiostat 7 for adjusting energy input between the electrodes 1 and 3 is controlled by means of a computer 6. After the electrode 1 is cleaned by making a constant current to flow through the electrode 1 or chemically treating the electrode 1, a copper thin film is plated by putting a disc in an electroplating bath. Then the current is disconnected and

a brightener is absorbed until a balancing potential is stabilized. When electroplating is started in the next stage, the initial potential at the starting time becomes the scale of the brightener and, when the plating is continued and the potential-time curve is plotted, the gradient of the curve indicates the brightener/ leveling agent ratio.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-80028

(43) 公開日 平成5年(1993)3月30日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/416		6923-2 J	G 0 1 N 27/46	3 4 1 B
		6923-2 J		3 0 1 G

審査請求 未請求 請求項の数50(全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平4-49939

(22) 出願日 平成4年(1992)3月6日

(31) 優先権主張番号 6 6 6 7 9 8

(32) 優先日 1991年3月8日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591142895

シツプリー・カンパニー・インコーポレイ  
テッド

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・  
02162、ニュートン、ワシントン・ストリ  
ート・2300

(72) 発明者 ウエイド・ソンネンバーグ

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・  
02035、フオックスボロ、ピラ・ドライ  
ブ・26

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気メッキ浴中の有機添加剤を分析するための方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 金属電気メッキ浴中で使用される光沢剤とレベ  
リング剤を直接的に分析する方法を提供する。

【構成】 金属メッキ以前と金属メッキの間の一連の段階  
における添加剤の作用電極1上での吸収の差異に基づ  
く。この方法の感度は、循環的処理をすることなく同じ  
1つのサンプル中の光沢剤とレベリング剤の両方を測定  
することを可能にする。

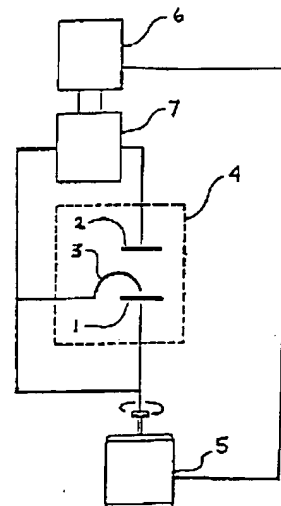


FIGURE 1

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属電気メッキ浴中の光沢剤とレベリング剤の量を測定するための方法であって、

a. 各々、光沢剤とレベリング剤を様々な既知量で含む複数のメッキ浴を得る段階と、

b. 前記浴の各々毎に、前記浴中に電極を入れ、

i. 前記電極を清浄化する段階と、

ii. 時間に応じたエネルギー出力の変化が微小になるまで前記電極が光沢剤を吸収するように、エネルギー入力なしに、前記電極を平衡化する段階と、

iii. 初期メッキエネルギー出力を測定するのに十分な時間に亘ってエネルギーを入力して金属イオンをメッキする段階と、

iv. 時間に応じたエネルギー出力の変化を測定するのに十分な時間に亘って金属イオンのメッキを続ける段階とを含む予め決められた一連の段階を行い、それを記録する段階と、

c. 段階iiで得られた値と光沢剤の量を相互に関係づける段階と、

d. 段階iiiで得られた値と光沢剤の量を相互に関係づける段階と、

e. 段階ivで得られた値と「光沢剤」対「レベリング剤」の比率を相互に関係づける段階と、

f. 光沢剤とレベリング剤を未知量で含むメッキ浴を得て、前記電極を該浴に入れ、前記予め決められた一連の段階を行う段階と、

g. 段階c、d、eにおける前記相互関係から、未知量の光沢剤とレベリング剤を含む前記浴について記録されたエネルギー出力に対応する光沢剤とレベリング剤の量を選択する段階とを含む前記方法。

【請求項2】 前記光沢剤が、R<sub>1</sub>がアルキル又はアリールであるS-R<sub>1</sub>-S基を含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記レベリング剤が、R<sub>1</sub>がアルキル又はアリールであるN-R<sub>1</sub>-S基を含む請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記金属電気メッキ浴が、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、錫、金、銀、鉛、カドミウム、及びはんだの浴から成るグループから選択される請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記金属電気メッキ浴が銅浴である請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記電極が金属円板を含んで成る請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記金属円板が、白金、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、錫、金、銀、鉛、カドミウム、はんだ、グラッシーカーボン、水銀、及びステンレス鋼から成るグループから選択される請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記清浄化段階が、電圧が1.6Vに達するまで80ASFで定電流で行われる請求項1に記載の方法。

2

【請求項9】 前記清浄化段階が硝酸による洗浄とその後の脱イオン水による洗浄によるものである請求項1に記載の方法。

【請求項10】 前記エネルギー入力が電位であり、前記エネルギー出力が電流密度である請求項1に記載の方法。

【請求項11】 前記エネルギー入力が電流であり、前記エネルギー出力が電位である請求項1に記載の方法。

【請求項12】 前記予め決められた一連の段階が、前記平衡化段階の前に前記電極上に金属薄層を最初にメッキする段階を更に含む請求項1に記載の方法。

【請求項13】 前記金属薄層が10~300秒の範囲内の時間に亘って1~100ASFの電流で付着させられる請求項12に記載の方法。

【請求項14】 前記金属薄層が5~500マイクロインチの範囲内である請求項12に記載の方法。

【請求項15】 前記段階iiiが0.001~60秒の範囲内の時間に亘って1~100ASFで行われる請求項1に記載の方法。

【請求項16】 前記段階ivが5秒~10分の範囲内の時間に亘って1~100ASFで行われる請求項1に記載の方法。

【請求項17】 金属電気メッキ浴中の光沢剤とレベリング剤の量を測定するための方法であって、

a. 各々、有機添加剤を様々な既知量で含む複数のメッキ浴を得る段階と、

b. 前記浴の各々毎に、前記浴中に電極を入れ、

i. 前記電極を清浄化する段階と、

ii. 平衡化時間を短縮するためにエネルギー入力をパルス状に与える段階と、

iii. 時間に応じたエネルギー出力の変化が微小になるまで前記電極が光沢剤を吸収するように、エネルギー入力なしに、前記電極を平衡化する段階と、

iv. 初期メッキエネルギー出力を測定するのに十分な時間に亘ってエネルギーを入力して金属イオンをメッキする段階と、

v. 時間に応じたエネルギー出力の変化を測定するのに十分な時間に亘って金属イオンのメッキを続ける段階とを含む予め決められた一連の段階を行い、それを記録する段階と、

c. 段階iiで得られた値と光沢剤の量を相互に関係づける段階と、

d. 段階iiiで得られた値と光沢剤の量を相互に関係づける段階と、

e. 段階ivで得られた値と光沢剤の量を相互に関係づける段階と、

f. 段階vで得られた値と「光沢剤」対「レベリング剤」の比率を相互に関係づける段階と、

g. 光沢剤とレベリング剤を未知量で含むメッキ浴を得て、前記電極を該浴に入れ、前記予め決められた一連

の段階を行う段階と、

h. 段階c、d、e、fにおける前記相互関係から、光沢剤とレベリング剤を未知量で含む前記浴の初期メッキ電位に対応する、光沢剤とレベリング剤の量を選択する段階とを含む前記方法。

【請求項18】 前記光沢剤が、 $R_1$ がアルキル又はアリールであるS- $R_1$ -S基を含む請求項17に記載の方法。

【請求項19】 前記レベリング剤が、 $R_1$ がアルキル又はアリールであるN- $R_1$ -S基を含む請求項17に記載の方法。

【請求項20】 前記金属電気メッキ浴が、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、錫、金、銀、鉛、カドミウム、及びはんだの浴から成るグループから選択される請求項17に記載の方法。

【請求項21】 前記金属電気メッキ浴が銅浴である請求項17に記載の方法。

【請求項22】 前記電極が金属円板を含んで成る請求項17に記載の方法。

【請求項23】 前記金属円板が、白金、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、錫、金、銀、鉛、カドミウム、はんだ、グラッシーカーボン、水銀、及びステンレス鋼から成るグループから選択される請求項22に記載の方法。

【請求項24】 前記清浄化段階が、電圧が1.6Vに達するまで80ASFで定電流で行われる請求項17に記載の方法。

【請求項25】 前記清浄化段階が硝酸による洗浄とその後の脱イオン水による洗浄によるものである請求項17に記載の方法。

【請求項26】 前記エネルギー入力が電位であり、前記エネルギー出力が電流密度である請求項17に記載の方法。

【請求項27】 前記エネルギー入力が電流であり、前記エネルギー出力が電位である請求項17に記載の方法。

【請求項28】 前記予め決められた一連の段階が、前記平衡化時間を短縮するためにエネルギー入力をパルス状に与える段階の前に、前記電極上に金属薄層を最初にメッキする段階を更に含む請求項17に記載の方法。

【請求項29】 前記金属薄層が10~300秒の範囲内の時間に亘って1~100ASFの電圧で付着させられる請求項28に記載の方法。

【請求項30】 前記金属薄層が5~500マイクロインチの範囲内である請求項28に記載の方法。

【請求項31】 前記段階iiが0.001秒~10分の範囲内の時間に亘って+0.01~+1.6Vで行われる請求項17に記載の方法。

【請求項32】 前記段階ivが0.001~60秒の範囲内の時間に亘って1~100ASFで行われる請求項17に記載の方法。

【請求項33】 前記段階vが5秒~10分の範囲内の時間に亘って1~100ASFで行われる請求項17に記載の方

法。

【請求項34】 金属電気メッキ浴中の光沢剤とレベリング剤の量を測定するための方法であって、

a. 各々、有機添加剤を様々な既知量で含む複数のメッキ浴を得る段階と、

b. 前記浴の各々毎に、前記浴中に電極を入れ、

i. 前記電極を清浄化する段階と、

ii. 時間に応じたエネルギー出力の変化が微小になるまで前記電極が光沢剤を吸収するように、エネルギー入力なしに、前記電極を平衡化する段階と、

iii. 光沢剤の吸収を促進するためのエネルギー入力をパルス状で与える段階と、

iv. 初期メッキエネルギー出力を測定するのに十分な時間に亘ってエネルギーを入力して金属イオンをメッキする段階と、

v. 時間に応じたエネルギー出力の変化を測定するのに十分な時間に亘って金属イオンのメッキを続ける段階とを含む予め決められた一連の段階を行い、それを記録する段階と、

c. 段階iiで得られた値と光沢剤の量を相互に関係づける段階と、

d. 段階iiiで得られた値と光沢剤の量を相互に関係づける段階と、

e. 段階ivで得られた値と光沢剤の量を相互に関係づける段階と、

f. 段階vで得られた値と「光沢剤」対「レベリング剤」の比率を相互に関係づける段階と、

g. 光沢剤とレベリング剤を未知量で含むメッキ浴を得て、前記電極を前記浴中に入れ、前記予め決められた一連の段階を行う段階と、

h. 段階c、d、e、fにおける前記の相互関係から、光沢剤とレベリング剤を未知量で含む前記浴について記録された前記エネルギー出力に対応する光沢剤とレベリング剤の量を選択する段階とを含む前記方法。

【請求項35】 前記光沢剤が、 $R_1$ がアルキル又はアリールであるS- $R_1$ -S基を含む請求項34に記載の方法。

【請求項36】 前記レベリング剤が、 $R_1$ がアルキル又はアリールであるN- $R_1$ -S基を含む請求項34に記載の方法。

【請求項37】 前記金属電気メッキ浴が、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、錫、金、銀、鉛、カドミウム、及びはんだの浴から成るグループから選択される請求項34に記載の方法。

【請求項38】 前記金属電気メッキ浴が銅浴である請求項34に記載の方法。

【請求項39】 前記電極が金属円板を含んで成る請求項34に記載の方法。

【請求項40】 前記金属円板が、白金、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、錫、金、銀、鉛、カドミウム、はんだ、グラッシーカーボン、水銀、及びステンレス鋼から

成るグループから選択される請求項39に記載の方法。

【請求項41】 前記清浄化段階が、電圧が1.6 Vに達するまで80 ASFで定電流で行われる請求項34に記載の方法。

【請求項42】 前記清浄化段階が硝酸による洗浄とその後の脱イオン水による洗浄によるものである請求項34に記載の方法。

【請求項43】 前記エネルギー入力が電位であり、前記エネルギー出力が電流密度である請求項34に記載の方法。

【請求項44】 前記エネルギー入力が電流であり、前記エネルギー出力が電位である請求項34に記載の方法。

【請求項45】 前記予め決められた一連の段階が、前記平衡化段階の前に前記電極上に金属薄層を最初にメッキする段階を更に含む請求項34に記載の方法。

【請求項46】 前記金属薄層が10~300 秒の範囲内の時間に亘って1~100 ASFの電圧で付着させられる請求項45に記載の方法。

【請求項47】 前記金属薄層が5~500 マイクロインチの範囲内である請求項45に記載の方法。

【請求項48】 前記段階iiiが0.001 秒~10分の範囲内の時間に亘って+0.01~+1.6 Vで行われる請求項34に記載の方法。

【請求項49】 前記段階ivが0.001~60秒の範囲内の時間に亘って1~100 ASFで行われる請求項34に記載の方法。

【請求項50】 前記段階vが5 秒~10分の範囲内の時間に亘って1~100ASFで行われる請求項34に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電解メッキに関わり、更に特に電気メッキ浴中の有機添加剤の分析の方法に係わる。

【0002】

【従来の技術】 電気メッキは、メッキ浴中の多数の成分が関係する複雑なプロセスである。高品質の析出を得るためには、そうした成分の幾つかの濃度が厳密な許容範囲内に保たれることが重要である。ある場合には（酸含量に関するpH測定といった）個々の溶液構成成分の化学分析を定期的に行うことができ、必要に応じて成分の添加を行うことができる。しかし、光沢剤やレベリング剤や抑制剤等のような他の添加剤と不純物は、商業的なメッキ工場において経済的又は時間的理由で個別的に分析することは不可能である。そうした添加剤の使用濃度は低く、その量的分析は複雑であり、誤りを生じやすい。

【0003】 電気メッキ浴中のこのような成分を調節するための従来技術の方法は、経験によって確立された経験則に基づいて、個々の成分を定期的に追加することである。しかし、個々の成分は時間に応じて又は浴の使用

に応じて常に一定の割合で消耗するのではない。従って、成分の濃度は実際には分からず、場合によっては、浴中の成分含量が、容認可能な範囲を逸脱した含量にまで減少又は増加することがある。添加剤含量が余りに大きく範囲を逸脱すると、金属析出物の品質が悪化し、析出物の外観に光沢がなくなり、及び／又は、析出物の構造が砕け易く、粉になり易くなる可能性がある。更に場合によっては、投入電力の低下及び／又はレベリング不良を伴ったメッキ皺が結果的に生じることになる。

10 【0004】 メッキ浴の調節のための別の従来の方法は、物品又はサンプルをメッキし、その浴が十分に作用しているか否かを判定するために、メッキ品質を目視によって評価することである。標準的なハルセル試験と「Bone Pattern」試験では、特殊な形状に作られた試験標本がメッキされ、その後で、その形状に沿った析出物の品質を判定するために評価される。これは時間を要する試験であり、最善の場合であっても、その浴の構成成分濃度の概算的な近似値を与えるにすぎない。

20 【0005】 多層プリント配線板の製造における「スルーホール」相互接続の電気メッキは、高品質メッキが必要とされる電気メッキ金属の使用の一例である。許容可能な析出物をプリント配線板上に得るためには、メッキ溶液中の光沢剤とレベリング剤のような有機添加剤の濃度が、低濃度（典型的には溶液の100万分の100(100ppm)未満）に維持されなければならないということが知られている。これは、製造と使用の間に生じる熱応力に対する耐久性を与える適正な機械的特性を維持し、且つ、スルーホール内の析出物の適正な厚さとそのレベリングを確保するために、行われなければならない。有機添加剤の濃度は、陽極における酸化と陰極における還元と化学的劣化の故に変動する。添加剤含量が不十分である時には、析出物が焦げて粉状の外観を呈し、一方、添加剤が過剰であると、脆くて非均一な析出物が生じる。新鮮な添加剤の周期的添加と組み合わせて、ハルセル試験とBone Pattern試験と鉛筆試験を行うことが、添加剤の調節濃度を維持するために最近まで使用されてきた方法であった。これらの方法は信頼性に欠け、こうした信頼性に欠ける方法の帰結として配線板品質の低下を招いた。

40 【0006】 電気メッキ浴の品質を評価するための更に最近の方法は、Tenchの米国特許第4,132,605号（以下では「Tench特許」と略称）に開示されている。このTench特許の方法では、少なくとも2つの既知のメッキ品質の浴と、その品質又は光沢剤の濃度が評価されるべき別の1つの浴とについて、作用電極の電位が、金属メッキ範囲と金属ストリッピング範囲を含むボルタンメトリサイクル全体に亘って走査される。金属ストリッピング範囲の間に使用される積分電流又はピーク電流は、既知の品質の浴の品質と相互に関係づけられる。未知の品質の浴の中で金属をストリッピングするのに使用される積分電流又はピーク電流が、その相互関係と比較され、

その品質が評価される。前記特許の好ましい実施態様では、不活性な作用電極の電位がボルタンメトリーサイクル全体に亘ってファンクション発生器によって走査される。ボルタンメトリーサイクルのストリッピング部分の間における作用電極からの電荷を測定するために、メッキ浴中に漬けられた対電極がファンクション発生器と電量計に直列に結合される。

【0007】Tench 特許に開示された方法に対する改善が、J. Electrochem. Soc., "Electrochemical Science and Technology", April, 1985, pp. 831~834 (以下では「Tench 出版物」と略称)においてTenchとWhiteによって説明されている。このTench 出版物によれば、銅メッキ浴中の汚染要因物の累積が銅析出速度に悪影響を与え、従って光沢剤の分析を妨げる。このTench 出版物は、上記の特許で使用される連続走査サイクルよりはむしろ、金属メッキと金属ストリッピングと清浄化と平衡化の間に逐次的に電極に適切な電位を与えて、電極表面を清浄で再生可能な状態に維持することを含む方法を使用することを教示している。言い換えれば、Tench 特許の方法は、約1分間の周期で反復する、作用電極に対して約-600 mV~+1,000 mVの間の連続ボルタンメトリー走査を含むが、一方、Tench出版物の方法では、例えば、メッキを行うためには2分間に亘って-250 mVの電位、ストリッピングを行うために十分な時間に亘って+200 mVの電位、清浄化するために数秒に亘って+1,600 mVの電位、平衡化するために5秒間に亘って+425 mVの電位を加え、これらの電位の全ては飽和カロメル電極を対照とするものであり、それに続けて、連続した結果の相互間の差異が予め決められた値の範囲内(例えば互いに2%以内)になるまで、このサイクルが反復される。

【0008】Tench 出版物の方法は、Tench 特許の方法を上回る一定の改善をもたらすが、電気メッキ浴の連続使用とそれに続く連続分析の間に、汚染要因物が電極上に累積し、分析感度が失われる。

【0009】Tench 特許とTench 出版物の両方を上回る改善が米国特許第4,917,774号に見出される。この発明によれば、電極上の汚染要因物の累積を防止するために、電位を与えることのない一時的休止が、各サイクルの完了後にその都度行われる。この一時的休止は、金属メッキと金属ストリッピングと(パルスシステムが使用される場合には)清浄化というサイクルの後に、開回路条件によって、又は、浴中の不活性な電極の開回路電位に等しい電位もしくはそれにほぼ等しい電位を加えることによって達成される。開回路電位に等しい電位もしくはそれにほぼ等しい電位が、平衡化段階の代わりに加えられることが可能であり、又は、開回路条件が平衡化の後に使用されることが可能である。この電位付加又は開回路条件の間は、汚染要因物は電極表面から除去され、又は電極表面上に析出することはできない。この方法

は、金属メッキ段階と、金属ストリッピング段階と、電位を加えない状態調整段階を含む予め決められた一連のボルタンメトリー段階全体を不活性な電極に対して行うことと、金属ストリッピング段階の間に使用される電流量と光沢剤量とを相互に関係づけることと、未知量の添加剤を含む浴に対して前記予め決められた一連のボルタンメトリー段階を実施することを含む。

【0010】電気メッキ浴の品質を評価するための従来技術の方法は全て、金属メッキと金属ストリッピングを含む様々なボルタンメトリーサイクルに基づいている。従来技術の方法は循環的でもあり、即ち、光沢剤の含量の最終決定が行われるまで、その処理全体が何回か反復されなければならない。金属メッキサイクル中に析出し、その後で金属ストリッピングサイクル中に再溶出する金属の量は、析出速度に影響を与える光沢剤濃度に関係づけられる。この方法では、所与の電位における電極上での銅イオン還元電流密度を観察する。この場合に、光沢剤が電流密度を増加させるだろうから、これは光沢剤濃度に関係づけられる。これらのボルタンメトリー法は、光沢剤含量と有機汚染要因物含量と塩化物含量を分析するために使用し得る。

【0011】本発明の方法は、従来のサイクリックボルタンメトリー法とは異なっている。電気メッキ浴中のレベリング剤と光沢剤の濃度が、濃度が高いままである尖端部においては析出を防ぐことによって、一方、拡散が制限されているが故に濃度が不足している凹所内では析出を促進することによって、析出物のレベリングを生じさせる。光沢性とレベリング現象が、こうした添加剤成分の拡散律速吸収に関係づけられるということが発見された。本発明では、電気メッキ浴中のこれらの添加剤の量が直接的に測定される。

【0012】このような成分の直接的測定方法の使用は従来技術では開示されておらず、このような直接的方法は使用できないものとされている。例えば米国特許第4,132,605号、第3欄、第12~21行は、メッキ浴中の添加剤の量を多量の析出金属から区別することが不可能であるため、測定されるべき物質自体が吸収された後で電極表面から再溶出させられる従来のボルタンメトリー分析は、メッキ浴中の低濃度添加剤の量を測定するのに適した方法ではないと述べている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題と課題を解決するための手段】本発明の主題は、電気メッキ浴中に含まれる光沢剤とレベリング剤の量を測定するための新規の方法である。本発明の方法は、1回の手順で光沢剤とレベリング剤の両方を測定することを可能にする。本方法は、メッキプロセスの個々の段階毎に、時間に対するその系のエネルギー出力の変化を監視する。メッキの間、光沢剤とレベリング剤のような錯体有機物は電極上に容易に吸収される。金属に対する光沢剤の結合力は、レベリング剤

のそれよりもはるかに強く、この結合力の差が個々の段階における光沢剤とレベリング剤の制御された吸収を可能にする。平衡化段階は、光沢剤濃度の測定に必要な長さの時間に互って光沢剤を吸収することを可能にする。任意的な電気メッキパルス段階を、感度を増大させるために又は平衡化時間を短縮するために、平衡化の前又はその後に使用することが可能である。平衡化段階の後に、最初に光沢剤濃度を測定するために金属がメッキされ、その後で、レベリング剤濃度を測定するために、その系からのエネルギー出力の変化の割合が記録される。記録される初期電位が、光沢剤濃度の尺度である。エネルギー出力を時間に対してプロットすると、その線の勾配がその浴に含まれる光沢剤とレベリング剤の比率を示す。このプロセスの感度は、10億分の1 (ppb) まで有機添加剤濃度を測定することを可能にする。

【0014】本明細書で開示される発明は、本発明の方法が金属メッキと電極からの金属ストリッピングの循環サイクルに基づくものではない点で、Tench によって開示されたサイクリックボルタンメトリックストリッピング法(cyclic voltammetric stripping method)(CVS)と、サイクリックパルスボルタンメトリックストリッピング法(cyclic pulse voltammetric stripping method)(CPVS)の両方と異なっている。

【0015】図1は、本発明を実施する上で有用な装置の概略的な配線図を示す。3つの電極、即ち、作用電極(1)と対電極(2)と参照電極(3)とを浴電解槽(4)内に浸漬する。対電極は、評価されるべき特定の浴内で容易に分極されないように選択し、設計する。これは、対電極を作用電極の近くに配置することによって部分的に達成される。作用電極は、白金、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、錫、金、銀、鉛、カドミウム、はんだ、グラッシーカーボン、水銀、ステンレス鋼のような適切な金属の円板である。作用電極は典型的には平らな磨かれた表面と小さな直径を有し、Kel-F シリンダーの端部と同高に取り付けられる。より大きな直径は、直径に互って電流密度が不均一であるために不十分な感度を結果的にもたしますので、小さな直径の円板が好ましい。他の適切な作用電極は、均一な電流密度と制御された攪拌をもたらす任意の作用電極を含む。参照電極は通常の飽和カロメル参照電極(SCE)である。作用電極と浴との間の相対的な運動を生じさせるために、モーター(5)が、滑りブラシによって電流の接触が行われる作用電極を回転させるために使用される。

【0016】コンピューター(6)が、作用電極と参照電極の間のエネルギー入力を調節する電子ポテンシostat(7)を制御するために使用される。本方法の実験室的な試験のためには、IBM コンピューターによって制御されたPine Instrumentsのポテンシostatのような機器を使用し得る。適切なプログラムを使用して、本発明のエネルギー入力シーケンスを作業電極に加え得る。

本発明の装置の出力は、時間に対比したエネルギー出力変化を各段階毎にグラフ表示するために、X-Y記録器上にプロットすることも可能である。以下の方法の説明及びクレームにおける術語「エネルギー入力」と「エネルギー出力」は、電流密度(エネルギー出力)を監視しながらの電位(エネルギー入力)の制御、又は、電位(エネルギー出力)を監視しながらの電流密度(エネルギー入力)の制御を意味する。ただし、エネルギー出力の変化を監視しながらエネルギー入力を制御する他の方法も同一の情報をもたらし得、このような方法も本発明で開示する方法の範囲内に含まれるものである。

【0017】本方法の以下の説明においては、電流であるエネルギー入力と、電位であるエネルギー出力とに関して記述し、また標準的な酸/銅電気メッキ浴に関して記述する。しかし、ニッケル、クロム、亜鉛、錫、金、銀、鉛、カドミウム、及びはんだのような他の金属の電気メッキ浴を調節するために、本発明を使用することが可能である。浴中で使用される個々の光沢剤の吸収を最大にするために、作用電極は、メッキ浴中の金属に適合するように通常通りに選択されるか最初にメッキされる。

【0018】本発明の実施に有用な典型的な銅電気メッキ溶液は次の組成を有する。

【0019】

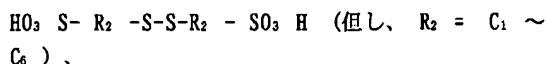
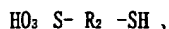
銅イオン	2.5 ~ 40.0 g/l
硫酸	50 ~ 450 g/l
塩化物イオン	20 ~ 100 mg/l
有機添加剤	必要量
水	1 リットルとなるまで。

【0020】このメッキ溶液は、好ましくは10~30℃の作業温度で制御された溶液攪拌下に、従来の仕方で使用される。

【0021】本発明の好ましい方法は、作用電極を清浄化するための清浄化段階から開始する。陽極清浄化プロセスは、電極を清浄化するのに十分な時間に互って又は電圧が1.6Vに達するまで、約80ASF で定電流で行い得る。この代わりに、清浄化を約10秒間に互って1.6Vで行ってもよく、又は、硝酸を用いた処理とその後の脱イオン水による洗浄によって化学的に清浄化してもよい。

【0022】第2の段階は、1 ~ 100 ASF のメッキ電流において10~300 秒間に互って電気メッキ浴溶液中に円板を置くことによって、その円板上に約5 ~ 500 マイクロインチの銅薄層をメッキすることである。この溶液は、無機化学薬剤が実際の浴だけしか含まない標準溶液であってもよい。この銅薄膜の使用は、分析の間における前記円板上の金属の結晶核形成に付随する問題を排除。電気メッキ浴中で使用される有機添加剤を容易に吸収する金属でこの円板が作られている場合、又は、電位によって前記添加剤の吸収の促進を生じさせる場合には、この段階は必要ではない。

【0023】その次の段階では、浴のサンプルを、制御された溶液攪拌下に、初期メッキ段階で使用されない場合には、無機化学薬剤だけしか含まない標準溶液の代わりに使用してもよい。本発明に関連して使用される光沢剤とレベリング剤としては、電気メッキ技術で公知であり且つ使用される任意のスルホン化された硫黄含有化合物が挙げられる。本発明の実施に有用な適切な光沢剤は、その  $R_1$  がアルキル基又はアリール基である基  $S-R_1-S$  を含み、構造式



によって示される。そうした化合物の典型例は、全て本明細書に参照のために組み入れられる米国特許第 3,770,598号、同第 4,374,709号、同第 4,376,685号、同第 4,555,315号、同第 4,673,469号に開示されている。

【0024】浴に添加され得るレベリング剤は、その  $R_1$  がアルキル基又はアリール基である基  $N-R_1-S$  を含み、全て本明細書に参照のために組み入れられる米国特許第 4,376,685号、同第 4,555,315号、同第 3,770,598号に開示されている化合物によって例示される。

【0025】当業界では公知のように、上記で示された有機成分に加えて、界面活性剤や湿潤剤やキャリアーのような他の有機添加剤も、メッキ溶液中で使用することが可能である。

【0026】平衡化段階の間は、電極に電流は加えられず、円板電極は、普通は5秒～20分間の範囲内の時間に亘って、又は、平衡化電位が安定になる（即ち、電位の時間的変化が微小となる）まで、光沢剤を吸収させる。図2は、光沢剤含量が高い場合(10)と光沢剤含量が低い場合(11)の両方についての、時間に対する電位変化を示している。十分な容積であることによって光沢剤濃度が分析中に変化することと、平衡化プロセス全体を通じて温度と攪拌が制御されることが重要である。例えば、直径0.156インチの円板を使用する時には、サンプルは最少限度100mlの体積で十分だろう。この平衡化段階の終了時に、光沢剤含量を電位の最終値に相互に関係づけることが可能である。

【0027】その次の段階では、銅メッキが、0.001秒～60秒に亘って1～100 ASFの電流密度でメッキすることによって開始される。この時間の間に、銅イオンは電極上に析出する。これらのイオンは、浴中に含まれるレベリング剤、光沢剤、塩化物イオン、水及び/又は湿潤剤と一体化あるいは結合し得る。メッキ開始時の初期電位示度は、光沢剤濃度に直接関係づけられる。図3は、様々な濃度の光沢剤を含む標準溶液の場合の、0.001～3秒の時間の間の初期メッキ電位の差異を示す。線12～16は、濃度0、5、10、20、30ppbの光沢剤の各々に対

応する。次の表は初期電位と光沢剤濃度との相関を示す。

【0028】

【表1】

表 1

濃度 (ppb)	電位 (mV)
0	-378
5	-345
10	-310
20	-260
30	-220

【0029】上記データから分かるように、本方法の感度は1ppb程度までの光沢剤濃度の測定を可能にする。

【0030】その次の段階で測定されるべき電位-時間曲線の勾配は「光沢剤」対「レベリング剤」の比率の関数であるが、この勾配は、光沢剤の絶対濃度に応じて変化し得る。光沢剤の濃度が先行段階で測定された後に、光沢剤の量が標準溶液中の光沢剤の実際値により一層近づくように、追加の光沢剤をサンプルに加えることが必要だろう。このようにすれば、「光沢剤」対「レベリング剤」の比率は、レベリング剤の絶対量をより正確に反映するだろう。

【0031】メッキプロセスが続くにつれて、電位の变化も「光沢剤」対「レベリング剤」の比率に相互に関係づけることが可能である。この連続的なメッキ段階は、5秒～10分の範囲の時間に亘って1～100 ASFであってよい。図4は、光沢剤が90ppbに一定に維持される時の、様々な標準濃度のレベリング剤についての時間に応じた電圧変化の典型的な曲線を示す。これらの線の勾配は、浴中の「光沢剤」対「レベリング剤」の比率に相互に関係づけることが可能であり、その浴中に含まれるレベリング剤の量を測定するために使用される。線17～20は、各々、0、50、100、150ppbの量で含まれるレベリング剤に対応する。

【0032】本発明の別の実施例では、陽極パルスを加える追加の段階を平衡化段階の前又はその後に使用し得る。この陽極パルスは、0.001秒～10分の範囲の時間に亘って+0.01～+1.6Vで行われる。この陽極パルス段階が平衡化段階の前に使用される時には、この陽極パルス段階は平衡化時間を短縮する働きをするし、一方、陽極パルス段階が平衡化段階の後に使用される時には、電位による光沢剤の吸収の促進を増大させ、それによって感度を増大させる。このパルス段階を使用する利点は、より迅速にかつより多量の光沢剤を吸収させることにある。吸収の促進のために使用される電位は、平衡化段階の間に作用電極として使用される様々な金属の残余



電位にも関係し得る。図5は、銅の作用電極(22)上での光沢剤の吸収に対して白金の作用電極(21)上での光沢剤の吸収を比較した場合の差異を示す。この特定の浴の場合に、白金の平衡化電位は $\sim +650$  mVであり、銅の平衡化電位は $\sim -20$  mVである。この平衡化電位の差が、銅作用電極上での光沢剤の陽極吸収が優れていることの原因である。

【0033】本発明の全ての実施態様は、金属円板の表面上で光沢剤とレベリング剤が完全且つ特異的に飽和するため、従来技術の方法を上回る改善された感度をもたらす。

【0034】

【実施例】以下の実施例は本発明の方法を例示するものであるが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。

【0035】実施例1

電位-時間グラフを、次の組成を有する銅メッキ浴を使用して本発明の方法に従って作成した。

【0036】

銅イオン	7.5 g
硫酸	300.0 g
塩化物イオン	50.0 ppm
有機添加剤	必要量
水	1 リットルとなるまで。

【0037】この浴を22℃の温度で使用した。使用した有機添加剤は、上記のような酸-銅メッキ浴中で典型的に使用される有機添加剤のいずれかである。使用した有機添加剤は、上記のように光沢剤に関してはS- R<sub>1</sub> -S基を含み、レベリング剤に関してはN- R<sub>1</sub> C-S 基を含むという基準を満たす一般式を有する、Shipley Company Inc., から入手できる光沢剤/レベリング剤/キャリアー特許配合物だった。

【0038】図6は、平衡化段階の間の時間変化に対する電位変化を示す。0、5、10、20、30ppb の光沢剤を含む5つの標準浴溶液を使用し、これらの溶液は各々、線23~27に対応する。

【0039】図7の場合には、実際に使用中の浴の中の有機光沢剤とレベリング剤の濃度を、金属メッキ段階の間に電位-時間グラフをプロットし、これらの線の勾配を3つの標準浴溶液に対して関係づけることによって、測定した。第1の標準浴溶液は30 ppbの光沢剤/0 ppbのレベリング剤を含み(28)、第2の標準浴溶液は30 ppbの光沢剤/30 ppbのレベリング剤を含み(29)、第3の標準浴溶液は30 ppbの光沢剤/60 ppbのレベリング剤を含んでいた(30)。使用中の浴(31)の場合の線の勾配は、30/30 と30/60 の2つの標準浴溶液の間の「光沢剤」対「レベリング剤」の比率を示す。

【0040】実施例2

電位-時間グラフを、次の組成を有する銅メッキ浴を使用して本発明の方法に従って作成した。

【0041】

銅イオン	7.5 g
硫酸	300.0 g
塩化物イオン	50.0 ppm
有機添加剤	必要量
水	1 リットルとなるまで。

【0042】この浴を22℃の温度で使用した。使用した有機添加剤は、上記のような酸-銅メッキ浴中で典型的に使用される有機添加剤のいずれかである。この実施例2では、2つの異なった光沢剤(B1、B2)を、上記の官能基要件に従った同一のレベリング剤を含む別々のサンプル中で使用した。金属メッキ段階の間に記録された電位-時間曲線(図8)に示されるように、レベリング剤の量は90 ppbで一定であり、B1(32)とB2(33)の両方に関する光沢剤の量は90ppbであった。この2つの異なった線は、上記の官能基が光沢剤中に含まれている限り、本発明の方法が異なった光沢剤を含むサンプルに対して適用可能であることを示している。

【0043】実施例3

20 電位-時間グラフを、次の組成を有する銅メッキ浴を使用して本発明の方法に従って作成した。

【0044】

銅イオン	7.5 g
硫酸	300.0 g
塩化物イオン	50.0 ppm
有機添加剤	必要量
水	1 リットルとなるまで。

【0045】この浴を22℃の温度で使用した。使用した有機添加剤は、上記のような酸-銅メッキ浴中で典型的に使用される有機添加剤のいずれかである。この実施例3では、2つの異なったレベリング剤(L1、L2)を、上記の官能基要件に従った同一の光沢剤を含む別々のサンプル中で使用した。金属メッキ段階の間に記録された電位-時間曲線(図9)に示されるように、光沢剤の量は90 ppbで一定であり、L1(34)とL2(35)の両方の場合の光沢剤の量は90ppbであった。ここでも同様に、上記の官能基がレベリング剤中に含まれている限り、本発明の方法が別々のレベリング剤を含むサンプルに対して適用可能である。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のための方法を実施するための装置を示す概略的な配線図である。

【図2】平衡化段階を表す電位-時間グラフである。

【図3】様々な標準溶液を使用した金属メッキ段階に関する初期メッキ電位の電位-時間グラフである。

【図4】既知の濃度の4つの標準溶液に関する金属メッキ段階の電位-時間グラフである。

【図5】白金作用電極と銅作用電極の間の平衡電位の差異を示す平衡化段階の電位-時間グラフである。

50 【図6】既知の濃度の5つの標準溶液を使用する平衡化

段階の電位-時間グラフである。

【図7】実際の浴と3つの既知の濃度の標準溶液についての金属メッキ段階の電位-時間グラフである。

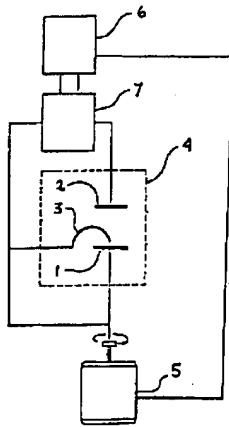
【図8】一定量のレベリング剤と2つの異なった光沢剤とを含む浴についての金属メッキ段階の電位-時間グラフである。

【図9】一定量の光沢剤と2つの異なったレベリング剤とを含む浴についての金属メッキ段階の電位-時間グラフである。

【符号の説明】

- 1 作用電極
- 2 対電極
- 3 参照電極
- 4 浴電解槽
- 5 モーター
- 6 コンピューター
- 7 ポテンシostat

【図1】



【図2】

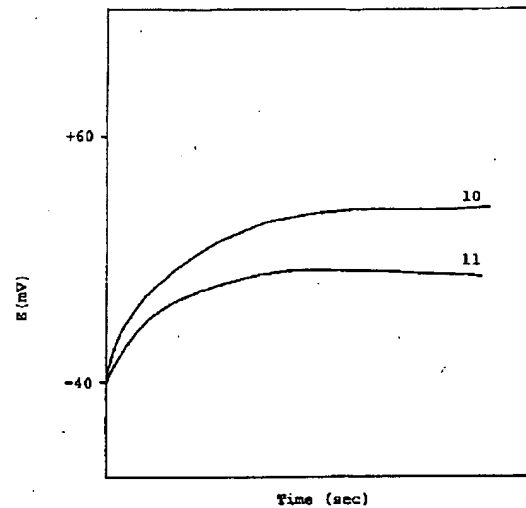


FIGURE 1

FIGURE 2

【図3】

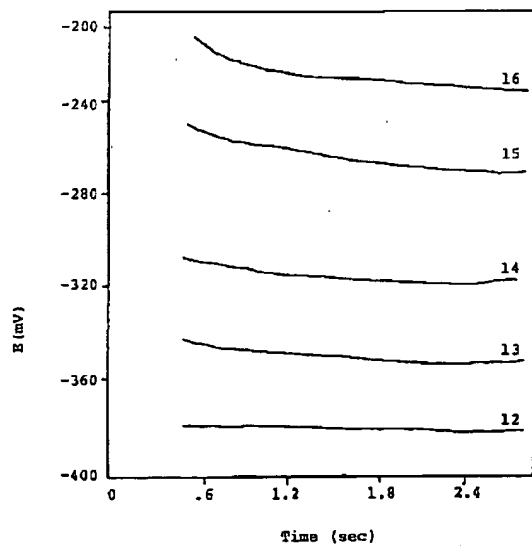


FIGURE 3

【図4】

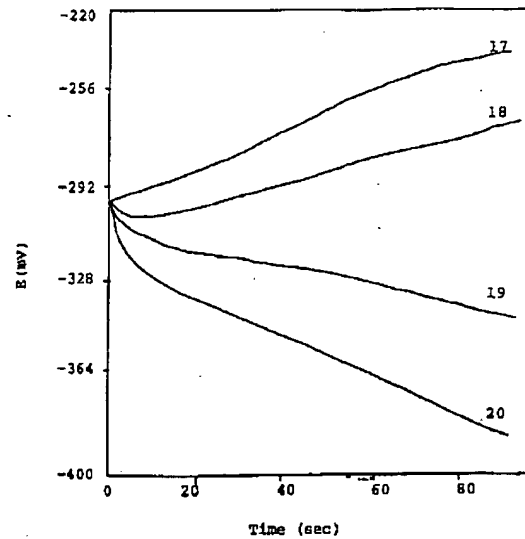


FIGURE 4

【図5】

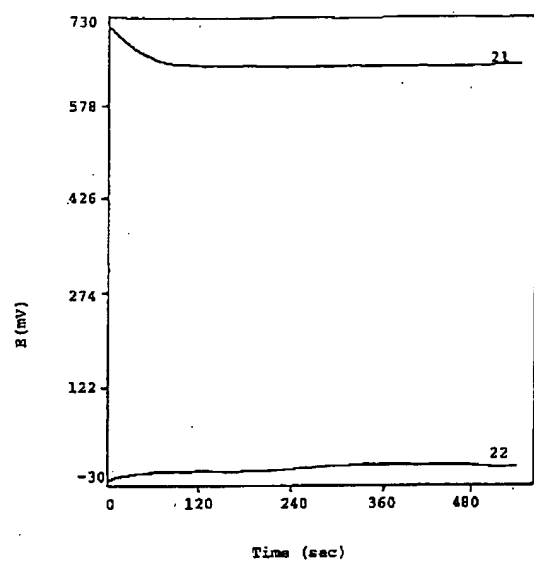


FIGURE 5

【図6】

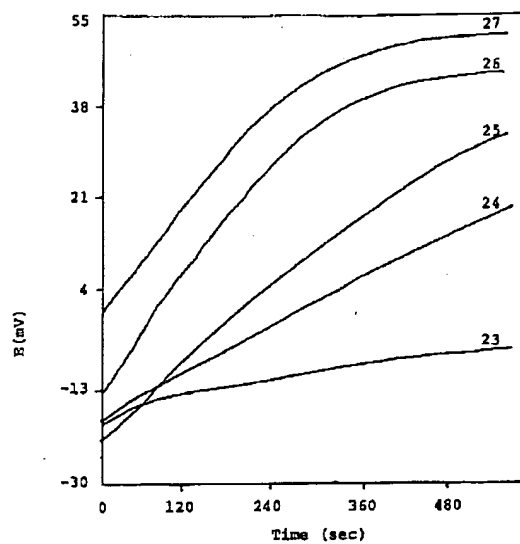


FIGURE 6

【図7】

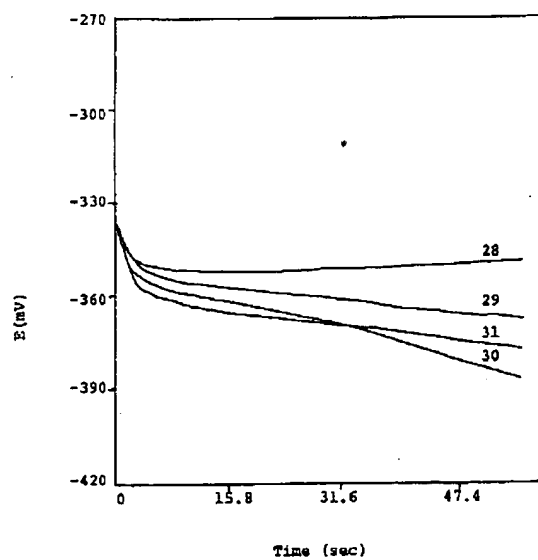


FIGURE 7

【図8】

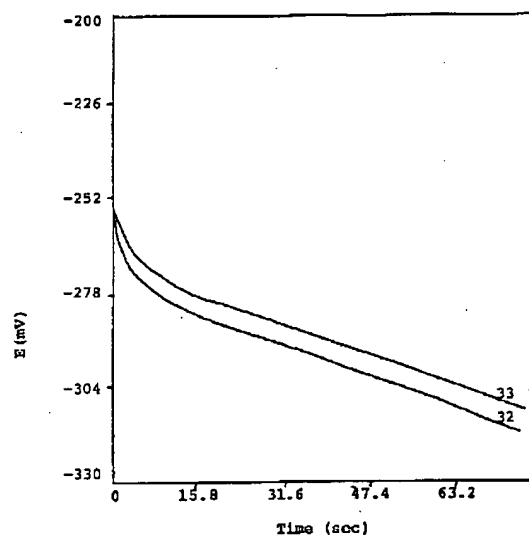


FIGURE 8

【図9】

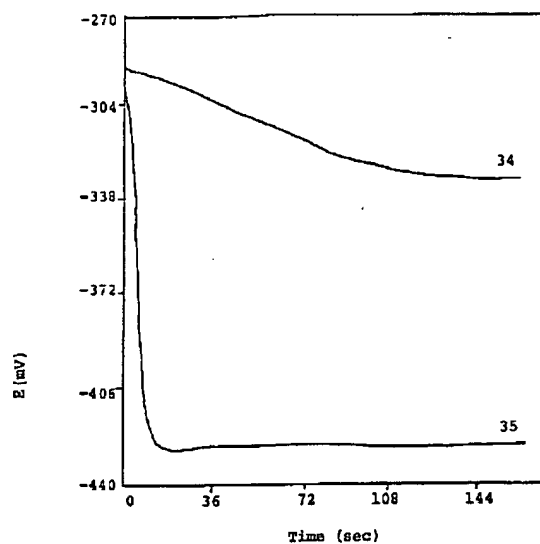


FIGURE 9

フロントページの続き

(72)発明者 ロジャー・バーナード  
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・  
02181、ウエレスレイ、スミス・ストリー  
ト・59

(72)発明者 バトリック・ホール  
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・  
01701、フラミンガム、ウインスロップ・  
ストリート・69

(72)発明者 ゴードン・フィツシャー  
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・  
01776、サドバリー、ノブスコット・ロー  
ド・137

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**